

A PROCESS FOR PREPARING A POLYESTER

Publication number: JP51140992

Publication date: 1976-12-04

Inventor: KURATSUJI TAKATOSHI; URASAKI TAKANORI;
FUNAKOSHI WATARU

Applicant: TEIJIN LTD

Classification:

- International: C08G63/00; B01J21/06; C08G63/82; C08G63/00;
B01J21/00; (IPC1-7): B01J21/06; C08G63/22;
C08G63/34

- european:

Application number: JP19750064084 19750530

Priority number(s): JP19750064084 19750530

Report a data error here

Abstract of JP51140992

- PURPOSE: To prepare polytrimethylene terephthalate having high softening point by easier exchange process at a higher reaction rate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



特 許 願

(2.000)

昭和50年5月30日

特許庁長官

1. 発明の名称

ポリエステルの製造法

2. 発明者

イワタニ オブマ
山口県岩国市尾津町1丁目28の2 クラッパ社 代表者 (ほか2名)

3. 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝人株式会社
代表者 大 塚 晋 三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)

帝人株式会社
(7726) 弁理士 前 田 純
電話 発 (506) 4481 森 山

5. 添附書類の目録

(1) 明 細 書 1 通
(2) 委 任 状 1 通
(3) 願 書 副 本 1 通

方式
審査

特許庁

50.5.30

出願第二号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

テレフタル酸の低級アルキルエステルとトリメチレンジグリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルをエステル交換法により製造するに際し、チタン化合物の存在下で該低級アルキルエステルと該グリコール成分とのモル比を1:1.2~1.8としてエステル交換反応及び重縮合反応を行うことを特徴とするポリエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はトリメチレンジグリコールを主たる縮合し単位とするポリエステルの製造法に関する。本発明の目的は、軟化点の高いポリトリメチレンジグリコールをエステル交換法により迅速に製造することにある。

従来のポリエチレンジグリコールのエステ

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-140992

④ 公開日 昭51. (1976) 12. 4

② 特願昭 50-64084

② 出願日 昭50. (1975) 5. 30

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 6518 4A
6P11 45 722P 4A
6P11 45
6P11 45

⑤ 日本分類

26N)D12
26N)D101.21
26N)D101.1
13(P)G1
13(P)G42

⑥ Int. Cl?

C08G 63/22
C08G 63/34H
B01J 21/06

ル交換法は、先ず低重合体を生成せしめ、次いで縮重合することによつてポリマーを得る方法が採用されている。このエステル交換法はテレフタル酸の低級アルキルエステル、特にジメチルエステルとエチレンジグリコールとの反応性、オリゴマーの融点等の関係から、低重合体の組成をできるだけモノマーに近づけ、しかも未反応のメチル末端が存在すると縮合反応が起りにくいので、できるだけ多量のエチレンジグリコールを存在させる必要がある。このため、原料の仕込み割合はエチレンジグリコール/ジメチルテレフタレートにモル比を約1.8以上、通常2.1以上で行なっている。

本発明者はトリメチレンジグリコールからのテレフタレートポリエステルの製造法を検討したところ、従来のポリエチレンジグリコールの製造の際には全く予想できなかった現象を見出した。これらは、

① グリコール/ジメチルテレフタレートのモル

比は1.8以下でも十分にエステル交換が進み、

しかも後の縮重合反応もスムーズに行われること。

②このモル比が1.8を超えると、逆に反応速度は遅くなり、しかもポリマーの軟化点が低下すること。

である。

ポリトリメチレンテレフタレートはポリエチレンテレフタレートとの場合とは異なつたエステル交換反応及び縮重合反応を示すものである。

一般にアルキレンテレフタレートポリエステル重合についてはディクソン、グインフィールド研究により公知である。特開昭49-58242号一公報にはアルキレングリコールとテレフタル酸とのモル比は1.5以上で反応することが記載されている。しかし、反応速度やこれらポリエステル軟化点に関する記載は全くなく、工業的実用性は不明である。トリメチレングリコールが他のアルキレングリコールと全く異なる反応を呈することは知られていない。

特公昭48-19,108号公報及び特公昭

特徴とするポリエステルの製造法である。

本発明に於て、「ポリエステル」とはテレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであり、トリメチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とする。「主たる」とは、約70モル%以上、好ましくは80モル%以上更に好ましくは90モル%以上の成分組成をいう。他の成分として、80モル%以下の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸等の酸成分、又は80モル%以下のトリメチレングリコール以外のエチレングリコール、テトラメチレングリコール等を含んでよい。本発明に於て「低級アルキル」とは炭素数が1~8、好ましくは1~6のアルキル基を意味し、特にメチル基が好ましい。

本発明に於て、酸成分の低級アルキルエステルとグリコール成分とのモル比は1:1.2~1.8の範囲にする必要がある。モル比が1:1.2未満であるとエステル交換反応が極めて遅く、又

特開昭51-140992(2)

48-21,256号公報にはトリメチレングリコールとジメチルテレフタレートからのポリエステル製造例が記載されているが、グリコールと酸成分とのモル比はいずれも2.1以上で、ポリエチレンテレフタレートと同様の比率である結果、軟化点の低いポリトリメチレンテレフタレートしか得られていない。

本発明はポリトリメチレンテレフタレートを迅速に得ることを工業的に解決できたものである。

しかも、従来の低い軟化点の問題を解決し、実用的価値の高いポリトリメチレンテレフタレートを得ることができた発明である。

即ち、本発明は、テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルの製造法によつて製造するに際し、チタン化合物の存在下で酸成分の低級アルキルエステルとグリコール成分とのモル比を1:1.2~1.8としてエステル交換反応及び縮重合反応を行うことを

縮重合反応も充分進まない。モル比が1:1.8を超えるとエステル交換及び縮重合反応の速度が遅くなる上、ポリマーの到達重合度が高くなり、ポリマーの軟化点が低下するという著しい欠点がある。好ましいモル比は1:1.25~1.65である。

本発明に於て使用する「チタン化合物」は有機チタン化合物、例えばシユウ酸チタン、酸カリウム、チタン酸テトラブチル、テトラブトキシチタン酸水素マグネシウム等である。更に無機チタン化合物、例えば酸化チタン、フッ化チタン、カルシウム等も適用できる。従つて、いわゆるポリエステルのチタン系触媒を含むものである。しかし、他の触媒、例えばポリエチレンテレフタレートの場合の代表的エステル交換触媒である金属の酢酸塩、例えば酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等は、エステル交換反応が極めて遅く、本発明には不適当である。これらチタン化合物は酸成分に対し0.005~0.5モル%存在せしめるとよい。エステル交換反応の温度や縮

5字訂正

実施例 1 ~ 4, 比較例 1 ~ 8

合反応の温度は特に制限はないが、エステル交換反応温度は180℃~280℃、重縮合反応温度は285~280℃、好ましくは240~260℃である。

本発明方法によれば高軟化点(280.5℃以上)のポリトリメチレンテレフタレートが迅速に製造できる。以下実施例に於て本発明を更に詳しく具体的に述べる。実施例中、部は全て重量部を表わす。ポリマーの固有粘度は、オルソクロロフェノール溶液で85℃において測定した値から算出したものである。また、ポリマーの軟化点は、針入式ペネトロメーターで1.2℃/minで昇温し、直径8mm、重さ10.0gのプランジャーが0.5mm侵入した温度である。

ジメチルテレフタレート97部に第1表左側に示した各重量部のトリメチレングリコール、更にナタン酸テトラブチル0.084部(該成分に対して0.02モル%)を精留塔つき反応器に仕込み、180~220℃でエステル交換反応を行い、次いで内容物を攪拌塔つき反応器に移し、250℃で重縮合反応を行つた。重縮合反応は10分間常圧の後、徐々に80分間を要して8mmHgまで減圧にし、更に10分かけて0.8mmHgまで真空度を高めて反応せしめ溶液粘度が最高に到達するまで行つた。得られたポリマーの性質は第1表右側に示した通りである。グリコールのモル比が1.2~1.8で高軟化点のポリマーが短時間で得られることがわかる。

第 1 表

	トリメチレン グリコール 添加(部)	トリメチレン グリコール テレフタル酸 モル比	エステル交換反応		重縮合反応		
			反応時間 (分)	交換率 (%)	高真空反応 時間(分)	到達 固有粘度	軟化点 (℃)
比較例1	41.8	1.10	150	85	800	0.65	—
実施例1	47.5	1.25	80	91	220	1.11	280.0
2	51.8	1.35	70	90	220	1.16	281.8
3	57.0	1.50	70	95	200	1.18	281.8
4	66.5	1.75	90	99	220	1.15	280.5
比較例2	76.0	2.00	100	95	240	1.09	280.1
8	81.7	2.15	110	97	260	1.00	228.5

第 2 表

	触媒	モル比 該成分	エステル交換反応		重縮合反応		
			反応時間 (分)	反応率 (%)	高真空反応 時間(分)	到達 固有粘度	軟化点 (℃)
実施例5	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.02	100	96	280	1.10	280.8
6	$\text{Mg}(\text{BTi}(\text{Cbu})_2)_2$	0.02	180	98	220	1.18	280.9
7	$\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{C}_4)_2$	0.02	100	94	195	1.15	281.4
比較例4	$\text{Mn}(\text{CAC})_2$	0.04	120	95	890	0.75	280.9
5	Sb_2O_3	0.08					
	$\text{Ca}(\text{CAC})_2$	0.1	120	92	890	0.80	281.5
	Sb_2O_3	0.08					

(注) Cbu は $-\text{CC}_4\text{H}_9$ を示し、CAC は $-\text{COOCH}_3$ を示す。

実施例 5 ~ 7, 比較例 4 ~ 5

実施例 8 に於て(グリコールのモル比1.50)、触媒をナタン酸テトラブチルの代りに第2表左側に示す各種触媒を用いる他は実施例 3 と全く同様に変換させた。得られたポリマーの軟化点は殆んど違わないが、ナタン化合物以外の触媒では反応が極めて遅いことがわかる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田純

△ 前記以外の発明者

イワケシヤママナ
山口県岩国市山手町3丁目1040

ウラ サキ タカ ノリ
浦崎隆徳

イワケシオノマナ
山口県岩国市尾津町1丁目2804

フナ コシ フタル
船越 渉